

特開平5-117716

(43) 公開日 平成5年(1993)5月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 3/14	1 0 1 A			
3/10	J			
7/06	A			
C 2 2 C 1/05	E			

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-309468	(71) 出願人	591102109 木村 博 神奈川県鎌倉市長谷5丁目6番25号
(22) 出願日	平成3年(1991)11月25日	(71) 出願人	000001247 光洋精工株式会社 大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号
(31) 優先権主張番号	特願平3-222734	(72) 発明者	木村 博 神奈川県鎌倉市長谷5丁目6番25号
(32) 優先日	平3(1991)9月3日	(72) 発明者	戸田 一寿 大阪市中央区南船場三丁目5番8号 光洋精工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)

(54) 【発明の名称】 機能材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高密度でかつ均一な密度の大型焼結機能材料を簡単かつ安価に製造する。必要とする物理的性質を備えた機能材料を簡単に製造する。

【構成】 2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造する。この微粉碎粉末を、プラズマ焼結法により焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末を、プラズマ焼結法により焼結することを特徴とする機能材料の製造方法。

【請求項2】 2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末と、異種材料粉末とを、プラズマ焼結法により焼結一体化することを特徴とする機能材料の製造方法。

【請求項3】 2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末と、異種材料のバルクとを、プラズマ焼結法により焼結一体化することを特徴とする機能材料の製造方法。

【請求項4】 2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末と、異種材料粉末と、異種材料のバルクとを、プラズマ焼結法により焼結一体化することを特徴とする機能材料の製造方法。

【請求項5】 微粉碎粉末が原料である2種以上の金属の化合物、またはこの化合物と原料金属との混合物からなる請求項1～4のいずれかに記載の機能材料の製造方法。

【請求項6】 原料である2種以上の金属の化合物のうち少なくとも一部がアモルファスである請求項5記載の機能材料の製造方法。

【請求項7】 原料である2種以上の金属の化合物の全体が結晶質である請求項5記載の機能材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、たとえば航空宇宙用耐熱材料、積層形磁気ヘッド、トルクセンサなどとして用いられる機能材料を製造する方法に関する。

【0002】この明細書において、「金属」という語には半金属も含むものとする。また、「化合物」という語には合金も含むものとする。

【0003】

【従来の技術と発明の課題】たとえば航空宇宙用耐熱材料、積層形磁気ヘッド、トルクセンサなどに用いられる機能材料には、様々な物理的性質が要求されている。

【0004】そして、従来、たとえば耐熱材料として使用される高融点を有する化合物からなる材料は、金属粉末を使用し、燃焼反応における反応生成熱を利用した、いわゆる燃焼合成法によって製造されていた。燃焼合成法は、添加材を用いることなく、高融点化合物の合成と焼結とを同時に行える安価な方法である。この方法を常圧下で実施した場合には、合成時の体積収縮に試料が追

が困難であるため、通常、加圧下で燃焼合成を実施する加圧燃焼合成法が適用されている。たとえば、油圧を利用して1軸方向に圧縮するホットプレス法や、ガス圧や液圧等により等方的に圧縮する熱間等方圧プレス法(HIP)や、衝撃波または遠心力作用を利用した高压発生技術により圧縮する高压焼結法などが適用されている。

【0005】しかしながら、いずれの方法の場合にも、製造される材料の密度比が未だ小さくて高密度のものを得ることができないという問題がある。さらに、高密度の大型機能材料を得るためには、大きな圧縮荷重を負荷することのできる装置を必要とするので、コストが高くなるという問題がある。しかも、ホットプレス法の場合には、負荷応力が不均一のため形成された材料の密度にばらつきが生じるという問題がある。また、HIPで所定のニアネットシェイプの機能材料を製造するためには、複雑な形状の金属製カプセルを用いなければならないのでカプセルの製作が極めて困難であり、かつカプセルへの封入作業も面倒であるとともに、HIPを不活性ガス雰囲気中で行う必要があるので密閉形の装置を必要とする。したがって、コストが高くなるとともに大量生産に向かないという問題がある。

【0006】また、従来、たとえばTiCのような金属炭化物を製造する場合、試料端部に強制着火する必要があったが、そのための装置の設置や、着火時期の設定などが困難であり、しかも燃焼温度や反応速度を制御することはできず、組成の均一化および構造制御が困難であるという問題がある。

【0007】また、航空宇宙用耐熱材料、積層形磁気ヘッド、トルクセンサなどに用いられる機能材料に要求される様々な物理的性質を満足するためには、機能材料が、全体がアモルファス相からなる組織や、アモルファス母相中に微細な結晶相が均一に析出した組織や、アモルファス母相中にナノメータスケールの微細な結晶相が存在する組織や、全体がナノメータスケールの微細な結晶粒組織などの非平衡相となっていることが効果的である。そして、上記のような非平衡相は、アモルファス合金粉末と、異種材料粉末とを用いて焼結すること、アモルファス合金粉末と、異種材料のバルクとを焼結一体化すること、またはアモルファス合金粉末と、異種材料粉末と、異種材料のバルクとを焼結一体化することにより作製するのが、その構造制御の点から容易であることが判明している。

【0008】そこで、従来、液体急冷法によりつくられた1種の急冷凝固アモルファス金属粉末を用いてホットプレス法により、上述のように焼結または焼結一体化することが考えられている。

【0009】しかしながら、ホットプレス法の場合には、上記高融点材料を製造する場合と同様な問題があるとともに、焼結時には粉末全体が高温に加熱されるので、合金部分の組織を所望の非平衡相とするのが困難で

あるという問題がある。

【0010】このような問題を解決するために、高密度の焼結体を製造するのに適した粉末冶金法であるHIPによって機能材料を製造することも考えられるが、HIPでも上記高融点材料を製造する場合と同様な問題があると同時に、急冷凝固アモルファス粉末の表面には、酸化皮膜が形成されているため、HIPによっても、アモルファス超電導体やアモルファス磁性材料として用いるのに適するとともに、仕上げ機械加工を施すことの可能な高密度の機能材料を製造することができないという問題がある。

【0011】この発明の目的は、上記問題を全て解決した機能材料の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】この発明による第1の機能材料の製造方法は、2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末を、プラズマ焼結法により焼結することを特徴とするものである。

【0013】この発明による第2の機能材料の製造方法は、2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末と、異種材料粉末とを、プラズマ焼結法により焼結一体化することを特徴とするものである。

【0014】この発明による第3の機能材料の製造方法は、2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末と、異種材料のバルクとを、プラズマ焼結法により焼結一体化することを特徴とするものである。

【0015】この発明による第4の機能材料の製造方法は、2種以上の原料金属粉末を使用してメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により微粉碎粉末を製造し、この微粉碎粉末と、異種材料のバルクとを、プラズマ焼結法により焼結一体化することを特徴とするものである。

【0016】上記第1～第4の方法において、微粉碎粉末は、原料である2種以上の金属の化合物場合と、この化合物と原料金属との混合物からなる場合がある。これらの場合、原料である2種以上の金属の化合物のうち少なくとも一部がアモルファスであってもよいし、原料である2種以上の金属の化合物の全体が結晶質であってもよい。

【0017】上記の方法において、メカニカルアロイング法またはメカニカルグライディング法は、たとえばボールミルのような装置を用いて行うものである。すなわち、2種以上の原料金属粉末をミルの容器内に入れ、不活性ガス雰囲気中または真空雰囲気中で、アジテータを

所定時間回転させることにより微細で表面が活性な粉末を得ることができる。このメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法は、上述のように不活性ガス雰囲気中または真空雰囲気中で行われるとともに、破壊と冷間圧接との繰返により粉末表面が常に新表面となされるので、これらの方法により製造された粉末の表面には酸化皮膜が存在しない。そして、その時間を制御することにより、微細化の程度を制御できる。しかも、この方法によれば、アモルファス化合物粉末を形成することが可能になる。

【0018】異種材料粉末および異種材料のバルクとしては、上記微粉碎粉末とは種類の異なる金属、合金、セラミックス等の化合物、およびその他の化合物のうちの1種または2種以上からなるものが用いられる。また、なお、セラミックスには、岩石、鉱物、粘土などのケイ酸塩からなるものを原料とした陶器、磁器などの在来のセラミックス、および酸化物や、窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物などの合成材料を用いて、高圧焼成その他の所要条件下に製造されるいわゆるニューセラミックスの両者が含まれる。

【0019】得られる機能材料の具体例は、たとえば以下の通りである。

【0020】(1) 結晶質の化合物からなるマトリックス相、たとえば合金からなるマトリックス相中に他の化合物粒子、たとえばセラミックス粒子が分散した複合材料これは、たとえば磁性材料として使用される。

【0021】(2) 異なる成分からなる結晶質化合物相が積層状態に形成された複合材料

これは、たとえば磁気ヘッド、航空宇宙用耐熱材料として使用される。

【0022】(3) 同一成分からなりかつ各成分の含有量が異なっている複数の結晶質化合物相が積層状態に形成されており、各成分の含有量が、一端の化合物相側から他端の化合物相側に向かって漸次変化している複合材料これは、たとえば航空宇宙用機体材料として使用される。

【0023】(4) 2種以上のアモルファス合金粉末の混合粉末からなる焼結体

この複合材料においては、全体がアモルファス相である場合と、少なくとも1種のアモルファス合金が部分的または全体に結晶化し、ナノメートルスケールの結晶となっている場合がある。前者は、たとえばソフト磁性材料として使用され、後者は、たとえば高周波磁性材料として使用される。

【0024】(5) 2種以上のアモルファス合金粉末からそれぞれ形成された層が積層状態となっている焼結体

この複合材料においては、すべてのアモルファス合金がアモルファス状態で残存している場合と、少なくとも1種のアモルファス合金が部分的または全体に結晶化し、ナノメートルスケールの結晶相となっている場合とがあ

る。前者は、たとえば磁気ヘッド用材料として使用され、後者は、たとえば航空宇宙用耐熱材料として使用される。

【0025】(6) 少なくとも1種のアモルファス合金粉末と少なくとも1種のセラミックス粉末との混合粉末からなる焼結体

この複合材料においては、すべてのアモルファス合金がアモルファス状態で残存している場合と、少なくとも1種のアモルファス合金が部分的または全体に結晶化し、ナノメートルスケールの結晶相となっている場合がある。前者は、たとえば高周波磁性材料として使用され、後者は、たとえばエンジン用材料として使用される。

【0026】(7) 一端側が少なくとも1種のアモルファス合金粉末だけからなるとともに他端側がセラミックス粉末だけからなり、中間部において、アモルファス合金の量は上記一端側から他端側に向かって漸次減少し、これとは逆にセラミックス粉末の量は上記他端側から一端側に向かって漸次減少するように混合された粉末からなる焼結体

この複合材料においては、すべてのアモルファス合金がアモルファス状態で残存している場合と、少なくとも1種のアモルファス合金が部分的または全体に結晶化し、ナノメートルスケールの結晶相となっている場合がある。前者は、たとえば生体材料として使用され、後者は、たとえば航空宇宙用機体材料として使用される。

【0027】(8) 少なくとも1種のアモルファス合金粉末が、セラミックス製バルクの少なくとも片面に焼結一体化されている複合材料

この複合材料においては、すべてのアモルファス合金がアモルファス状態で残存している場合と、少なくとも1種のアモルファス合金が部分的または全体に結晶化し、ナノメートルスケールの結晶相となっている場合とがある。前者は、たとえば耐放射線用材料として使用され、後者は、たとえば耐熱材料として使用される。

【0028】(9) 上記(4)～(7)の粉末が、セラミックス製バルクの少なくとも片面に焼結一体化されている複合材料

この複合材料においては、すべてのアモルファス合金がアモルファス状態で残存している場合と、少なくとも1種のアモルファス合金が部分的または全体に結晶化し、ナノメートルスケールの結晶相となっている場合とがある。前者は、たとえば電極材料として使用され、後者は、たとえば耐熱材料として使用される。

【0029】なお、得られる機能材料の具体例は上記のものに限られない。

【0030】プラズマ焼結法は、パルス電流あるいは直流に高周波を重ねた特殊な電源を用いることにより、粉末間で起こる放電現象を利用したものであり、放電によって発生したガスイオン、および電子などの荷電粒子は粉末間の接触部を衝撃して浄化する。しかも、接触部

における物質の蒸発も作用して粉末表面に強い衝撃圧が加えられる。したがって、数 kg/mm^2 程度の低い圧力での焼結が可能となる。また、押棒の長さや材質とにより電気抵抗を変化させ、これによって加熱速度を簡単に変えることが可能となる。さらに、パルス電流を利用して燃焼合成を誘導し、その発熱反応および加圧下のプラズマ反応により化合物の合成を行うのと同時に成形固化させることができる。

【0031】微細粉末がアモルファス化合物からなる場合、プラズマ焼結のさいの温度および時間は、使用するアモルファス化合物粉末を加熱した場合の温度と結晶化時間との関係を調べておき、その結果からアモルファス化合物が結晶化しない温度および時間の条件、あるいは部分的もしくは全体的に結晶化を起こして結晶相が析出し、しかも析出した結晶相の量およびサイズが所望のものとなるような温度および時間の条件を予め求めておくことにより決定する。たとえば、 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ の場合、上記温度と結晶化時間との関係は、図1に示すグラフのようになる。図1のグラフにおいて、実線(A)より下方の部分が、アモルファスの領域で、上方の部分が結晶の領域である。

【0032】また、この発明の方法は、 Ni-Ti 、 Ti-Al 、 Nb-Sn 、 Bi-Sr-Ca-Cu などのその他の種々のアモルファス合金にも適用できる。この中で、たとえば $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ の場合、上記加熱温度または成形温度と結晶化時間との関係は、図2に示すグラフのようになる。図2のグラフにおいて、実線(A1)より下方の部分が、アモルファスの領域で、上方の部分が結晶の領域である。

【0033】

【発明の効果】この発明の方法によれば、メカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により製造された微粉砕粉末を使用し、プラズマ焼結法により焼結して機能材料を成形するので、数 kg/mm^2 程度の低い成形圧力で高密度でかつ均一な密度の大型機能材料を成形することが可能になり、高圧を付加するための特別の装置を必要とせず、装置のコストが安くなる。また、プラズマ焼結法は、大気中において実施することができるので、密閉形の装置や、カプセルへの封入などを必要とせず、装置のコストが安くなるとともに、作業が簡単になって大量生産に適する。したがって、高密度でかつ均一な密度の大型焼結機能材料を簡単かつ安価に製造することができる。

【0034】製造された機能材料は高密度であるから、物理的性質が優れたものとなるとともに、その強度が大きくなって機械加工を施すことが可能となる。したがって、この材料から所望形状の材料を得ることができる。

【0035】微粉砕粉末としてアモルファス化合物からなるものを用いた場合、プラズマ焼結のさいの温度、時間および加熱速度を制御することによって、アモルファ

ス合金の結晶化度および結晶粒を調節することができるので、必要とする様々な物理的性質を備えた機能材料を簡単に製造することができる。

【0036】微粉碎粉末をメカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により製造するので、その微細化程度を簡単に制御することができる。したがって、プラズマ焼結による高密度の焼結体の製造と同時に化合物の合成を簡単に行うことができる。しかも、金属炭化物の焼結体を得る場合にも、メカニカルアロイング法やメカニカルグライディング法により製造された微粉碎粉末をプラズマ焼結するので、燃焼温度や反応速度の制御を簡単にできる。したがって、発熱反応を低温で起こし、化合物の構造制御を簡単にすることができる。しかも、従来のように着火装置を必要としない。

【0037】

【実施例】以下、この発明の実施例について説明する。

【0038】実施例1

$Ti_{50}Al_{50}$ の原子量割合からなる金属間化合物粉末を、メディア攪拌型ボールミルを用いてメカニカルアロイング法によりアモルファス化し、平均粒径 $30\mu m$ のアモルファス合金粉末をつくった。ついで、このアモルファス合金粉末と ZrO_2 粉末とを、遊星ボールミルを用いて混合し、両者の原子量割合が3:1、2:1、1:1、1:2、および1:3である混合粉末をつくった。これらの混合粉末を、それぞれ内径20mmの黒鉛ダイスに入れ、 $5kg/mm^2$ の圧縮応力を負荷して600℃、700℃、800℃、900℃および1000℃の各温度で10分間プラズマ焼結を行い、焼結体を成形した。

【0039】焼結温度700℃で得られた焼結体の密度比を測定したところ、ほぼ100%であった。また、この焼結体を顕微鏡で観察したところ、 $TiAl$ は $0.1\mu m$ 以下のナノメートルスケールの γ 相となっていた。

【0040】さらに、焼結温度600℃で得られた焼結体にX線回折を施したところ、 $TiAl$ はアモルファス状態に保たれていた。また、この焼結体はポーラスではあるが、機械加工可能な十分な強度を有していた。

【0041】実施例2

実施例1と同様にして、 $Ti_{50}Al_{50}$ のアモルファス合金粉末をつくるとともに、このアモルファス合金粉末と ZrO_2 粉末とよりなりかつ両者の原子量割合が3:1、1:1、および1:3である混合粉末をつくった。 $Ti_{50}Al_{50}$ アモルファス合金粉末、上記割合が3:1である混合粉末、上記割合が1:1である混合粉末、上記割合が1:3である混合粉末、および ZrO_2 粉末を、この順序で内径20mmの黒鉛ダイス内に入れた。各粉末層の厚さは2mmとした。そして、 $5kg/mm^2$ の圧縮応力を負荷して600℃、700℃、800℃、900℃および1000℃の各温度で10分間プラズマ焼結を行い、焼結体を成形した。

【0042】この焼結体は、一端側が $Ti_{50}Al_{50}$ 、他端側が ZrO_2 からなり、中間部では $Ti_{50}Al_{50}$ の量は上記一端側から他端側に向かって漸次減少し、これとは逆に ZrO_2 の量は上記他端側から一端側に向かって漸次減少している、いわゆる傾斜機能材料となっていた。

【0043】焼結温度700℃で得られた焼結体の密度比を測定したところ、ほぼ100%であった。また、この焼結体を顕微鏡で観察したところ、 $TiAl$ は $0.1\mu m$ 以下のナノメートルスケールの γ 相となっていた。

【0044】さらに、焼結温度600℃で得られた焼結体にX線回折を施したところ、 $TiAl$ はアモルファス状態に保たれていた。また、この焼結体はポーラスではあるが、機械加工可能な十分な強度を有していた。

【0045】実施例3

Co粉末と、Zr粉末とを、 $Co_{80}Zr_{20}$ の原子量割合となるように混合して混合粉末をつくった。Co粉末と、Ti粉末とを、 $Co_{80}Ti_{20}$ の原子量割合となるように混合して混合粉末をつくった。Co粉末と、Nb粉末とを、 $Co_{80}Nb_{20}$ の原子量割合となるように混合して混合粉末をつくった。各混合粉末を、メディア攪拌型ボールミルを用いてメカニカルアロイング法によりアモルファス化し、平均粒径 $25\mu m$ のアモルファス合金粉末をつくった。ついで、これら3種のアモルファス合金粉末を、順番に内径20mmの黒鉛ダイス内に入れて9層に積層させ、 $15kg/mm^2$ の圧縮応力を負荷して570℃、580℃、600℃、630℃および650℃の各温度で10分間プラズマ焼結を行い、焼結体を成形した。焼結温度650℃で得られた焼結体にX線回折を施したところ、全ての層がアモルファス状態に保たれていた。また、この焼結体の密度比を測定したところ、ほぼ100%であり、圧延可能な十分な機械的強度を有していた。

【0046】実施例4

Nb粉末と、Al粉末とを、 Nb_3Al_1 の原子量割合となるように混合し、メディア攪拌型ボールミルを用いて1分間、5分間、30分間、3時間、5時間、10時間、20時間、および30時間攪拌混合処理を施すメカニカルアロイング法により結晶質 Nb_3Al 粉末をつくった。なお、30時間攪拌混合処理を施した場合に得られた Nb_3Al 粉末の平均粒径は100nmであった。ついで、これらの Nb_3Al 粉末を、それぞれ内径20mmの黒鉛ダイス内に入れ、 $3kg/mm^2$ の圧縮応力を負荷し、加熱速度 $50K/min$ でのパルス電流により急激な発熱反応が完了するまで昇温することによりプラズマ焼結を行い、長さ20mm、直径20mmの焼結体を成形した。各粉末からなる焼結体にX線回折を施したところ、 $Nb-Al$ の金属間化合物の合成が認められ、未反応のNb粉末やAl粉末は残存していなかった。また、各焼結体は真密度となっていた。さらに、攪拌混合

9
処理時間の長い粉末を用いて得られた焼結体ほど、急激な発熱反応の完了温度は低くなり、高度と圧縮強度が著しく増大していた。

【0047】実施例5

Ti粉末と、アモルファスB粉末とを、Ti₂B₁の原子量割合となるように混合し、メディア攪拌型ボールミルを用いて10時間攪拌混合処理を施すメカニカルアロイング法によりTi₂B粉末をつくった。ついで、このTi₂B粉末を、内径20mmの黒鉛ダイスに入れ、3kg/mm²の圧縮応力を負荷し、加熱速度100K/minでのパルス電流により急激な発熱反応が完了するまで昇温することによりプラズマ焼結を行い、長さ20

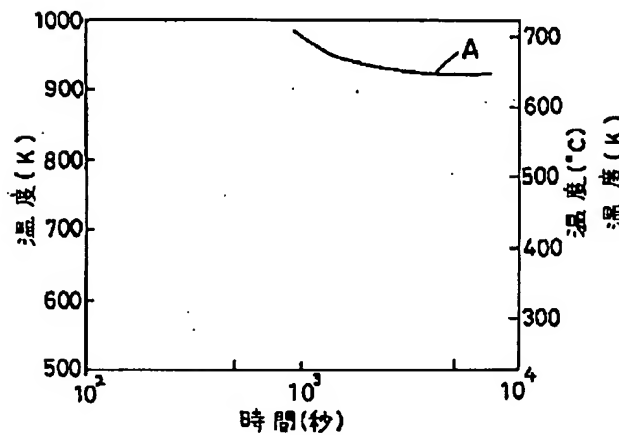
mm、直径20mmの焼結体を成形した。この焼結体にX線回折を施したところ、Ti-Bの金属間化合物の合成が認められ、未反応のTi粉末やB粉末は残存していなかった。また、各焼結体は真密度となっていた。

【図面の簡単な説明】

【図1】Co₈₀Nb₂₀アモルファス合金粉末の加熱温度または成形温度と結晶化時間との関係を示すグラフである。

【図2】Ti₅₀Al₅₀アモルファス合金粉末の加熱温度または成形温度と結晶化時間との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

